



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 357 712**

⑫ Número de solicitud: 200930856

⑤① Int. Cl.:
C04B 41/00 (2006.01)
F26B 5/06 (2006.01)
C23C 4/10 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **15.10.2009**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2011**

⑫④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
29.04.2011

⑦① Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones
Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦② Inventor/es: **García Granados, Eugenio S.;**
Queiroz Mezquita-Guimaraes, Joana;
Miranzo López, Pilar y
Osendi Miranda, María Isabel

⑦④ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤④ Título: **Procedimiento de obtención de material cerámico de aporte para técnicas de proyección térmica.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento de obtención de material cerámico de aporte para técnicas de proyección térmica.
Procedimiento para la obtención de un material cerámico granulado adecuado para ser utilizado como material de aporte en las diferentes técnicas de recubrimiento por proyección térmica. De manera más específica, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material de aporte granulado de forma esférica con un tamaño dentro del rango de 5 a 150 μm a partir de suspensiones de polvos cerámicos atomizadas en un medio frío y secados mediante un proceso de liofilización.

ES 2 357 712 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de material cerámico de aporte para técnicas de proyección térmica.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un material cerámico granulado adecuado para ser utilizado como material de aporte en las diferentes técnicas de recubrimiento por proyección térmica. De manera más específica, la invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material de aporte granulado de forma esférica con un tamaño dentro del rango de 5 a 150 μm a partir de suspensiones de polvos cerámicos atomizadas en un medio frío y secados mediante un proceso de liofilización.

10 **Estado de la técnica anterior**

La obtención de recubrimientos mediante técnicas de proyección térmica está implementada en diferentes aplicaciones industriales para mejorar tanto las propiedades como el tiempo útil de los materiales que se usan como sustrato. También se usan en talleres de reparación de alta especialización para sellar o soldar partes metálicas o cerámicas. Más recientemente estas técnicas se están utilizando en el campo de la medicina para la obtención de recubrimientos bio-activos sobre prótesis metálicas.

20 El material de aporte para alimentar los equipos de proyección térmica debe cumplir diferentes requisitos de morfología y tamaño de partícula para evitar que los sistemas de inyección del material se atasquen, para que el suministro de material sea lo más homogéneo posible evitando heterogeneidades en los recubrimientos, y además para alcanzar el grado de fusión necesario para obtener un recubrimiento que presente la cohesión adecuada entre las partículas. El rango de tamaño de partícula/aglomerado que normalmente se utiliza en estas técnicas ha de estar comprendido entre 5 y 150 μm . En el caso de los materiales cerámicos existen diferentes métodos comerciales para obtener material de aporte con estas características. Entre los métodos más comunes se encuentran fusión y molienda ("fushing & crushing" en la terminología inglesa) y secado por atomización ("spray drying" en la terminología inglesa).

En la primera técnica la composición cerámica es fundida, molida y tamizada para obtener el rango de partícula adecuado. El polvo así obtenido es denso y de forma angulosa.

30 En la técnica de secado por atomización se parte de suspensiones de polvos de las composiciones cerámicas, que son sometidas a un proceso evaporación del solvente en la cámara de de atomización. La forma y la distribución de tamaño de partícula obtenidos dependen de diferentes factores como la viscosidad de la suspensión, la velocidad de aporte de suspensión y la configuración de atomizador, en concreto, el tipo de sistema de atomización, el diámetro de la cámara, la temperatura de la cámara y la presión de atomización. Los polvos atomizados son porosos y redondeados. Tradicionalmente se consideraba que los recubrimientos obtenidos a partir de material de aporte aglomerado tenía menor calidad que los recubrimientos obtenidos con material de aporte denso, debido a la menor densidad de aquellos y la relación directa que existe entre esta propiedad y la fuerza de adhesión del recubrimiento al sustrato. Hoy en día el material de aporte formado por gránulos porosos está ganando interés.

40 El secado por atomización es un método eficiente para producir gránulos porosos pero tiene ciertos inconvenientes cuando se utiliza para la producción de polvos para ser utilizados en las técnicas de proyección térmica. Uno de ellos es el tamaño del equipamiento; los atomizadores requeridos para obtener un rango de tamaño de partícula entre 5 a 150 μm tienen unas dimensiones aproximadas de 3 m de alto por 2 m de diámetro. Además se puede encontrar el problema de la homogeneidad de los gránulos ya que el secado se realiza en aire o gas produciéndose un transporte de líquido dentro de los gránulos que puede dar lugar a la segregación del aglomerante y/o de las partículas pequeñas dando como resultado gránulos heterogéneos. Por lo que, en el estado de la técnica sobre la producción de gránulos porosos para proyección térmica, es necesario desarrollar técnicas alternativas que permitan obtener gránulos con forma esférica, con una gran capacidad de fluir, con una homogeneidad óptima, y tamaño de gránulo adecuado.

50 Otro método para la producción de polvos es el proceso de secado por liofilización, el cual está muy extendido en los procesos de producción de medicamentos, utilizado para obtener polvo de la composición adecuada evitando gradientes de concentración y la degradación del material biológico que se procese. La técnica de granulado por congelación se ha empleado en este campo para aprovechar la ausencia de segregación y la forma esférica de los gránulos, debido a la rápida congelación de las partículas. Obteniéndose, después del proceso de liofilización gránulos esféricos porosos con unas buenas propiedades de disolución (patente US3932943) o gránulos homogéneos preparados para hacer cápsulas con dosis precisas (patente US3721725). Usando una técnica similar se han preparado partículas poliméricas bio-absorbibles para aplicaciones quirúrgicas (patente US5102983) y también mezclas de materiales bio-activos y poliméricos (patente US5019400). De igual forma, la patente US5405616 describe un método según el cual, se proyecta en forma de chorro, de grosor calibrado, un medio líquido de la composición deseada sobre nitrógeno líquido, para realizar el proceso de congelación. Todas estas aproximaciones presentan una o varias de los siguientes inconvenientes; tamaño de partícula demasiado grande, el uso de medios de congelación poco respetuosos con el medio ambiente, contenido limitado de principio activo o elevada porosidad. La patente WO01/19345 describe un método para la obtención de micropartículas de uso farmacéutico con uno o varios principios activos, basado en el granulado por congelación que evita los inconvenientes descritos para las invenciones antes nombradas.

65 El método de granulación por congelación ha sido también usado para producir polvo que se utiliza para el procesamiento de materiales cerámicos por métodos de compactación, dando lugar a una distribución homogénea de los

aditivos dentro de los gránulos. Se ha reportado (Nyberg *et al*, Euro-Ceramics II 1,447 (1993)) la obtención de gránulos esféricos con una gran capacidad de rellenar moldes mediante la técnica de granulación por congelación y el subsiguiente secado por liofilización de barbotinas de nitrato de silicio con aditivos de sinterización. La homogeneidad de composición obtenida durante el proceso de mezclado de la barbotina era retenida en los gránulos secos. De forma similar se han obtenido gránulos de carburo de silicio para procesar este material mediante métodos de compactación (patente US4526734). Cuando se procesan materiales compuestos la homogeneidad de composición es un parámetro fundamental. Esta técnica se ha utilizado para preparar materiales compuestos de matriz cerámica reforzados con fibra corta cerámica (patente EP0584051). Este proceso también se ha empleado para el procesamiento de gránulos de materiales cerámicos empleados en otras aplicaciones como catalizadores o como soporte para los mismos (WO02/094429).

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de gránulos cerámicos porosos y homogéneos, con composiciones variables, tanto de un solo componente cerámico como de mezclas de varios componentes, para ser utilizados como material de aporte en los procesos de recubrimiento por proyección térmica.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar gránulos porosos de un material cerámico con las características adecuadas para ser material de aporte en técnicas de proyección térmica, (homogeneidad, porosidad, forma esférica y tamaño de partícula entre 5-150 μm), que comprende los siguientes pasos:

- a. Estabilización de una suspensión cerámica que comprende: un material cerámico, un medio líquido y un aditivo dispersante polimérico mediante agitación con un ligante.
- b. Atomización de la suspensión cerámica obtenida en (a) controlando el tamaño de gota.
- c. Congelación, de las gotas atomizadas de la suspensión cerámica formadas en el paso (b), a una temperatura inferior al punto de fusión de la suspensión cerámica en un medio frío utilizando agitación continua.
- d. Sublimación del agua congelada contenida en los gránulos congelados en (c).
- e. Secado de los gránulos obtenidos en el paso (d).
- f. Selección de los gránulos secados en el paso (e) en función de granulometría requerida en la aplicación buscada.

De forma opcional se puede realizar preferiblemente el almacenamiento de los gránulos congelados obtenidos en el paso (c) en una cámara frigorífica a una temperatura inferior al punto de congelación de la suspensión cerámica, siendo más preferiblemente esta temperatura entre 10 y 20°C por debajo de dicho punto, y aún más preferiblemente en un tiempo de almacenamiento que varía entre los 30 min y 1 h. para de esta forma aumentar su temperatura y hacer más eficiente el proceso de liofilización posterior.

En una realización preferida se recomienda tratar térmicamente los gránulos seleccionados en función de su granulometría en el paso (f), a una temperatura inferior la temperatura de fusión y suficientemente alta para que tenga lugar la difusión atómica. A esta temperatura se la denomina temperatura de sinterización del material cerámico. Esto se hace para aumentar la cohesión entre las partículas dentro de los gránulos, dicha cohesión está controlada, en los gránulos sin tratar térmicamente, por la cantidad de ligante adicionada en la suspensión cerámica.

Los distintos pasos de la presente invención se detallan a continuación:

Se realiza una selección de la composición de la suspensión cerámica dependiendo de la aplicación final del recubrimiento cerámico que se obtenga con los polvos procesados que pueden ser, entre otras, barreras térmicas para proteger los componentes metálicos de motores o de otros sistemas de las altas temperaturas, barreras ambientales para la protección de materiales cerámicos basados en Si en los motores de turbina de gas, recubrimientos biocompatibles sobre prótesis metálicas para mejorar las propiedades de adhesión de ésta al hueso, recubrimientos anti-desgaste etc.

El medio líquido empleado para la preparación de la suspensión cerámica para la posterior atomización es en una realización preferida agua, un medio orgánico o una mezcla de ambos, siendo este medio orgánico en una realización más preferida un alcohol.

Seguidamente, el aditivo dispersante de la etapa (a) preferiblemente se selecciona de la lista que comprende: un polielectrolito, un ácido, un electrolito, un tensioactivo o un polímero. Se añade en el agua y/o medio orgánico en una concentración que varía desde 0,4 hasta 1% en peso referido al contenido en seco del material cerámico en la suspensión. En una realización preferida, se realiza el procedimiento donde el agente dispersante es un polielectrolito.

Por “aditivo dispersante” en la presente invención se entiende un aditivo utilizado para que un sólido tenga distribución y dispersión homogénea en un medio líquido.

ES 2 357 712 A1

Preferiblemente el aditivo dispersante se distribuye homogéneamente en el medio líquido mediante agitación por palas, y más preferiblemente se realiza durante tiempos mayores de 20 min.

5 La cantidad total de material cerámico en peso añadida varía entre el 30 y el 70%, referido a la masa total de la suspensión cerámica.

Preferiblemente el mezclado de la suspensión cerámica se realiza por medio de palas, sonda ultrasónica o molienda de atrición.

10 En el paso anterior la suspensión se dispersará en una realización preferida con palas durante tiempos mayores a 20 min y con sonda ultrasónica durante un tiempo que variará entre 10 y 30 min. Este paso se podrá sustituir, en una realización más preferida, por una molienda de atrición continua usando bolas cerámicas de tamaño y composición adecuado para evitar la contaminación de la suspensión. La molienda continua se realiza durante tiempos que pueden variar entre 1 y 3 h de molienda por litro de suspensión.

15 Posteriormente se añade preferiblemente una cantidad total de ligante de hasta un 16% en peso referido a la cantidad de material cerámico empleado, siendo más preferiblemente el ligante un polímero natural o un polímero artificial, siendo aun más preferiblemente el polímero natural un derivado de la celulosa, como por ejemplo: la carboximetil celulosa, el almidón o la goma arábiga como polímeros naturales y como polímeros sintéticos el polivinil alcohol. Después de agitar con palas durante un tiempo dentro del rango 30 min hasta 2 horas la suspensión con el ligante, esta está lista para la atomización.

20 La atomización es un proceso por el cual se obtienen gránulos mediante la pulverización de una suspensión homogénea de la composición elegida a través de un atomizador de dos fluidos, donde uno de los fluidos es la suspensión cerámica a atomizar y el otro fluido es el gas que utilizado para atomizar. La suspensión y el gas atomizador son alimentados por dos vías distintas y se encuentran justo antes del orificio de salida. Las gotas que se forman llegan a un recipiente lleno con un medio líquido frío, con una temperatura menor al punto de congelación de la suspensión cerámica. La estructura de las gotas de suspensión congeladas se conserva, manteniendo la distribución homogénea de los componentes de la gota.

30 Por tanto según se ha descrito anteriormente, una vez preparada la suspensión se efectúa su atomización en una realización preferida donde el atomizador tiene una boquilla de entrada dos fluidos con diámetros de orificio del medio líquido en el rango 0,5-1,5 mm y orificios de salida para la atomización con diámetro en el rango 1-3 mm.

35 En una realización preferida el atomizador se alimenta con la suspensión cerámica estabilizada del paso (a) por medio de una bomba peristáltica a una velocidad dentro del rango de 65-100 ml/min, y preferiblemente donde el gas atomizador es aire, nitrógeno, argón o cualquiera de sus combinaciones, más preferiblemente que la presión de dicho gas atomizador varíe entre 1,5-4 bar.

40 Con una correcta configuración de estos parámetros descritos en la presente invención se obtienen rendimientos de hasta el 90% de gránulos en el rango de tamaño comprendido entre los 5 y los 150 μ m, requeridos para proyección térmica.

45 Para la congelación de las gotas atomizadas; la boquilla de atomización se sitúa sobre el recipiente aislado térmicamente y lleno preferiblemente del medio frío en el que se lleva a cabo la congelación del paso (c) que es preferiblemente nitrógeno líquido o dióxido de carbono líquido.

50 El recipiente, en su parte superior, tiene una tapa con tres orificios. Uno de ellos, situado en el centro de la tapa, se utiliza para introducir la punta de la boquilla de atomización. Un segundo orificio se sitúa en uno de los lados de la tapa para disminuir la presión de gas y para rellenar el recipiente con el medio frío conforme este va disminuyendo su volumen. El tercer orificio se sitúa diametralmente opuesto al segundo orificio y se utiliza para introducir las palas de un sistema de agitación mecánica que se utiliza para agitar el medio frío junto con los gránulos congelados evitando que se produzcan aglomeraciones de los mismos. Cuando las gotas atomizadas entran en contacto con el medio frío se congelan y después de haber atomizado la cantidad de suspensión requerida, los gránulos congelados se extraen del recipiente, almacenándose para su posterior liofilización o bien pasarlos directamente al liofilizador.

55 La sublimación del solvente congelado de la suspensión se realiza preferiblemente en un liofilizador, sin llegar a producir ningún cambio de la estructura de la gota original, evitando migraciones de componentes, como suele ocurrir en los métodos de secado en aire/gas como el secado por atomización o "spray drying".

60 Este proceso preferiblemente se realizará en un liofilizador controlando el vacío y la temperatura, estando esta comprendida entre 10°C por debajo del punto triple de la suspensión empleada cuando comienza el proceso de liofilización y hasta los 40°C, (o temperatura ambiente). El vacío de la cámara de liofilización deberá poder ajustarse y debe estar provista preferiblemente de bandejas térmicas de manera que permitan el secado de grandes cantidades de gránulos congelados y el control de la temperatura de las mismas para aumentar la eficiencia del proceso en cada una de las etapas de la liofilización.

Para obtener gránulos con tamaños de partícula dentro del rango entre los 5 y los 150 μm , típicamente usado en las técnicas de proyección térmica, es necesario que se realice preferiblemente mediante la selección de los gránulos secos, de forma que se seleccionan los gránulos cerámicos con un tamaño de partícula inferior a 150 μm . En una realización preferida la selección se realiza mediante el tamizado de los gránulos secos. En la figura 1 se puede observar un detalle de los gránulos obtenidos al concluir este proceso. Durante el tamizado de los gránulos no se produce ruptura o desaglomeración de los mismos debido a la cohesión aportada por el ligante polimérico. El rendimiento total del proceso, si se siguen los pasos detallados anteriormente, alcanza hasta el 90% del total de masa utilizada.

Previamente a ser utilizados como material de aporte en las técnicas de proyección térmica, los gránulos cerámicos se deben mantener dentro de una estufa; ya que en una realización preferida el secado de los gránulos obtenidos por un tratamiento térmico se realiza en un intervalo de temperaturas entre los 100 y los 150°C. Realizándose este secado en una realización más preferida en tiempos mayores a 12 horas.

Cuando los gránulos cerámicos quieran utilizarse como material de aporte en técnicas como proyección por plasma o proyección por llama de alta velocidad (HVOF) se les da preferiblemente un tratamiento térmico a la temperatura de sinterización durante al menos 15 minutos. Y más preferiblemente a temperaturas superiores a los 1200°C. Este paso es necesario para conseguir una cohesión de las partículas que forman los gránulos, suficiente para soportar las altas presiones de gases alcanzan en estas técnicas de proyección por plasma y por llama de alta velocidad. En la figura 2 se muestra una distribución de tamaño de partícula de los aglomerados después de haber sido tratados térmicamente.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a la realización de unos gránulos cerámicos porosos obtenidos según el procedimiento descrito anteriormente en la presente invención.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de los gránulos cerámicos porosos obtenidos como material de aporte para producir recubrimiento de materiales. Preferiblemente realizando dicho recubrimiento mediante técnicas de proyección térmica y más preferiblemente cuando las técnicas de proyección térmica se seleccionan entre: proyección por llama, proyección por plasma o proyección por llama de alta velocidad (HVOF).

Se ha demostrado que, con un coste de producción menor que otras técnicas, la granulación por congelación de suspensiones cerámicas y el subsiguiente secado por liofilización, utilizando los parámetros descritos en la presente invención, dan lugar a gránulos porosos, esféricos, homogéneos en composición y con un tamaño de gránulo adecuado para su utilización como material de aporte cerámico en técnicas de proyección térmica.

En algunos casos la porosidad residual de los recubrimientos obtenidos con un material de aporte poroso mejora el comportamiento en servicio de los mismos. Este es el caso de los recubrimientos denominados barreras térmicas (TBCs) donde la porosidad residual produce una reducción de la conductividad térmica y una mejora del comportamiento frente al ciclado térmico. De igual forma, en el caso de recubrimientos bioactivos, la porosidad residual aumenta la superficie de interacción entre el recubrimiento y el hueso.

Las características mencionadas del método de granulación por congelación en el estado de la técnica, esto es, la no segregación de los componentes y la homogeneidad composicional de los gránulos obtenidos, su morfología esférica y la posibilidad de controlar de forma muy precisa su tamaño y densidad, hacen que este procedimiento sea ideal para la obtención de gránulos cerámicos porosos para ser utilizados como material de aporte en técnicas de proyección térmica para la obtención de recubrimientos. Sin embargo, hasta ahora en el estado de la técnica, no se han descrito trabajos en los cuales se detallan los pasos a seguir para obtener polvos cerámicos por este procedimiento para ser utilizados en esa aplicación, con las características descritas anteriormente y que solventen los problemas presentados en el estado de la técnica.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de las figuras

Fig. 1. Detalle de los gránulos producidos por la técnica de granulación por congelación.

Fig. 2. Distribución de tamaño de partícula de los gránulos procesados por granulación por congelación después de ser tamizados por un tamiz de luz 150 μm y ser tratados a temperatura cercana a la de sinterización para incrementar la cohesión de las partículas que lo forman.

Fig. 3. Micrografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido de la apariencia superficial de un recubrimiento de cordierita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$) obtenido por proyección térmica por llama a partir de material de aporte procesado por el método de granulación por congelación.

Fig. 4. Micrografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido de una sección transversal de un recubrimiento de un material compuesto de Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y óxido de circonio (ZrO_2) parcialmente estabilizado con óxido de itrio (Y_2O_3) obtenido por proyección térmica por llama a partir de material de aporte procesado por el método de granulación por congelación.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de los gránulos cerámicos para la producción de recubrimientos.

Los gránulos cerámicos producidos según los pasos descritos en el apartado anterior fueron proyectados mediante una pistola de llama oxi acetilénica (modelo Castodyn DS 8000, Eutectic Castolin, Madrid, España) para producir recubrimientos. Las microfotografías de algunos de los recubrimientos se tomaron mediante microscopía electrónica de barrido.

Ejemplo 1

Los recubrimientos de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) depositados por técnicas de proyección térmica son considerados como uno de los mejores candidatos para proteger a los materiales cerámicos de base silicio (Si_3N_4 , SiC) que serán usados en la siguiente generación de turbinas de gas. La funcionalidad de este recubrimiento es evitar la corrosión del sustrato por la acción del vapor de agua presente en la atmósfera de combustión, es por esto por lo que este recubrimiento es conocido como "barrera ambiental". En este ejemplo se describe la preparación de gránulos de mullita y su uso como material de aporte para la proyección por llama oxiacetilénica de recubrimientos de mullita.

Se obtuvo una suspensión de mullita con la siguiente composición.

Polvo de mullita	500 g
Dispersante (polielectrolito)	2 g
Ligante (polisacárido)	25 g
Agua destilada	500g

En primer lugar, el dispersante se mezcló con el agua destilada mediante agitación mecánica con palas durante 30 min. Después se añadió el polvo de mullita y se agitó durante otros 30 min. A continuación la suspensión fue molida en un molino de atrición continua durante 45 min, utilizando bolas de óxido de circonio de 0,5 mm de diámetro, con el objeto de reducir el tamaño de partícula del polvo de mullita. El polisacárido se añadió a continuación y se agitó nuevamente con palas durante 30 min para homogeneizar.

La suspensión una vez estabilizada y homogénea se alimentó en una boquilla de atomización de dos fluidos con un orificio de líquidos de 0,5 mm y utilizando aire como gas atomizador. La velocidad de alimentación fue de 65 ml/min. La presión de atomización fue de 1,5 bar. El medio frío fue nitrógeno líquido dentro de un recipiente. Se utilizó agitación continua con palas para asegurar un mejor mojado y congelación de los gránulos y para evitar la aglomeración de los mismos. Los gránulos congelados se extrajeron del recipiente y se colocaron en bandejas de aluminio. Las bandejas con los gránulos se introdujeron en una cámara frigorífica a -24°C durante 1 h para aumentar la temperatura de los gránulos. A continuación las bandejas se depositaron en el liofilizador provisto de bandejas calefactadas, un sistema de nivel de vacío controlado y una temperatura del colector frío de -85°C . Después de 24 h de liofilización los gránulos secos se seleccionaron con un tamiz de luz de malla de $150\ \mu\text{m}$ obteniéndose un rendimiento del 90%. Los gránulos resultantes fluían muy bien gracias a su forma esférica como se puede apreciar en la figura 1. Este polvo se utilizó como material de aporte en la pistola de proyección por llama oxi acetilénica. El polvo se alimentó en el equipo por gravedad a una velocidad de 20 g/min.

ES 2 357 712 A1

Ejemplo 2

Los materiales de cordierita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$) son utilizados en diversas aplicaciones que requieren una gran resistencia al choque térmico y baja conductividad térmica. En este ejemplo se describe la preparación de gránulos de un de material cordierita y su uso como material de aporte en la proyección térmica por llama de recubrimientos de cordierita.

Se preparó una suspensión estable del material de cordierita con la siguiente composición.

Material de cordierita	500 g
Dispersante (polielectrolito)	3 g
Ligante (polivinil alcohol)	50 g
Agua destilada	1150g

Al igual que en el caso anterior el dispersante se mezcló con el agua destilada mediante agitación mecánica con palas durante 60 min. Después se añadió el polvo de cordierita y se agitó durante otros 60 min. A continuación la suspensión fue dispersada por medido de sonda ultrasónica durante 15 min. El ligante basado en polivinil-alcohol se añadió a continuación y se agitó nuevamente con palas durante 60 min para homogeneizar.

La suspensión una vez estabilizada y homogénea se alimenta con una boquilla de atomización de dos fluidos con un orificio de líquidos de 1,5 mm y utilizando aire como gas atomizador. La velocidad de alimentación fue de 65 ml/min. La presión de atomización fue de 2 bar. A partir de este punto el proceso fue similar al del caso anterior obteniéndose un rendimiento en este caso del 80% para tamaños de partícula menores de $150\ \mu\text{m}$. Este polvo se utilizó como material de aporte en la pistola de proyección por llama oxi acetilénica. El polvo se alimentó en el equipo por gravedad a una velocidad de 20 g/min. En la figura 3 se puede observar una micrografía de una vista superficial del recubrimiento obtenido. Observándose el apilamiento de los gránulos que llegan fundidos.

Ejemplo 3

Los materiales de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) presentan unas propiedades mecánicas limitadas y una forma de mejorarlas es mediante la dispersión de óxido de circonio (ZrO_2) dentro de su matriz. De la misma forma, los recubrimientos de mullita proyectados térmicamente pueden mejorar sus propiedades mecánicas mediante la adición de partículas de ZrO_2 en la composición del material de aporte. En este ejemplo se describe la preparación de gránulos compuestos de mullita y ZrO_2 parcialmente estabilizada con un 7% en peso de óxido de itrio (Y_2O_3) (YSZ). La composición preparada es 50% en volumen de mullita y 50% en volumen de YSZ y se utilizará para proyectarla mediante proyección por llama oxiacetilénica sobre acero.

ES 2 357 712 A1

Se preparó una suspensión estable del material compuesto de mullita-YSZ con la siguiente composición

Polvo de mullita	175 g
Polvo YSZ	325
Dispersante (polielectrolito)	2 g
Ligante (polisacárido)	25 g
Agua destilada	500g

La preparación de la suspensión estable, y el procedimiento de granulación por congelación y el subsiguiente secado y tamizado se realizó como en ejemplo 1. En este caso el rendimiento del proceso fue del 85%. El polvo así obtenido se utilizó como material de aporte en la pistola de proyección por llama oxi acetilénica. El polvo se alimentó en el equipo por gravedad a una velocidad de 20 g/min. En la figura 4 se muestra una micrografía del recubrimiento obtenido en la que se aprecia su homogeneidad y la baja porosidad del mismo.

Ejemplo 4

Los materiales cerámicos están siendo usados en forma de recubrimientos sobre aleaciones metálicas utilizadas en implantes óseos para mejorar la adhesión del implante al hueso. En este sentido, una de las líneas de investigación más actuales es la de mejorar las propiedades de los recubrimientos cerámicos a través del uso de nuevas composiciones. En este ejemplo se describe la preparación de gránulos de wollastonita (CaSiO_3), uno de los componentes cerámicos de nuevas composiciones bioactivas y su uso como material de aporte para la proyección por llama oxiacetilénica sobre aleaciones de base titanio.

Se preparó una suspensión estable del material de wollastonita con la siguiente composición

Polvo de Wollastonita.	500 g
Dispersante (polielectrolito)	2 g
Ligante (polisacárido)	25 g
Agua destilada	1150g

La preparación de la suspensión estable se realizó como en el Ejemplo 2. La suspensión una vez estabilizada y homogénea se alimentó en una boquilla de atomización de dos fluidos con un orificio de líquidos de 1,5 mm y utilizando aire como gas atomizador. La velocidad de alimentación fue de 100 ml/min. La presión de atomización fue de 2 bar. A partir de este punto el proceso fue similar al de los ejemplos anteriores obteniéndose un rendimiento en este caso del 80% para tamaños de partícula menores de 150 μm . Este polvo se utilizó como material de aporte en la pistola de proyección por llama oxi acetilénica para producir recubrimientos sobre sustratos de aleaciones de titanio. El polvo se alimentó en el equipo por gravedad a una velocidad de 20 g/min.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar material de aporte para proyección térmica que contiene gránulos porosos de al menos un material cerámico que comprende los siguientes pasos:
 - a. Estabilización de una suspensión cerámica que comprende: un material cerámico, un medio líquido, un aditivo dispersante y un ligante, mediante agitación.
 - b. Atomización de la suspensión cerámica obtenida en (a) controlando el tamaño de gota.
 - c. Congelación, de las gotas atomizadas de la suspensión cerámica formadas en el paso (b), a una temperatura inferior al punto de fusión de la suspensión cerámica en un medio frío utilizando agitación continua.
 - d. Sublimación del agua congelada contenida en los gránulos congelados en (c).
 - e. Secado de los gránulos obtenidos en el paso (d).
 - f. Selección de los gránulos secados en el paso (e) en función de la granulometría requerida en la aplicación buscada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 que además comprende el almacenamiento de los gránulos congelados obtenidos en el paso (c) en una cámara frigorífica a una temperatura inferior a 20°C al punto de congelación de la suspensión cerámica.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2 que además comprende un tratamiento térmico de los gránulos tamizados en el paso (f), a la temperatura de sinterización del material cerámico.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 donde el medio líquido se selecciona entre agua, un medio orgánico o una mezcla de ambos.
5. Procedimiento según la reivindicación 4 donde el medio orgánico es un alcohol.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 donde el agente dispersante de la etapa (a) se adiciona en agua y/o medio orgánico en una concentración que varía entre el 0,4 y el 1% en peso referido al contenido en seco del material cerámico.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la cantidad total de material cerámico en peso varía entre el 30 y el 70%, referido a la masa total de la suspensión cerámica.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el mezclado de la suspensión cerámica se realiza por medio de palas, sonda ultrasónica o molienda de atrición.
9. Procedimiento según la reivindicación 8 donde el mezclado se realiza en tiempos que varían entre los 30 min. y las 2 horas.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el dispersante se selecciona de la lista que comprende: un polielectrolito, un ácido, un electrolito, un tensioactivo o un polímero.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la cantidad total de ligante utilizado es de hasta un 16% en peso referido a la cantidad de material cerámico empleado.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el ligante es un polímero natural o un polímero artificial.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el polímero natural es un derivado de la celulosa.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el atomizador tiene una boquilla de entrada dos fluidos con diámetros de orificio del medio líquido en el rango 0,5-1,5 mm y orificios de salida para la atomización con diámetro en el rango 1-3 mm.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el atomizador se alimenta con la suspensión cerámica estabilizada del paso (a) por medio de una bomba peristáltica a una velocidad dentro del rango 65-100 ml/min.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde la atomización de la etapa (b) se realiza con un gas que se selecciona entre: nitrógeno, argón, o bien cualquiera de sus combinaciones.

ES 2 357 712 A1

17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde la presión del gas atomizador varía entre 1,5-4 bar.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde el medio frío sobre el que se lleva a cabo la congelación del paso (c) es nitrógeno líquido o dióxido de carbono líquido.

19. Procedimiento según la reivindicación 2 donde el tiempo de almacenamiento varía entre 30 min y 1 h.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde la sublimación del paso (d) se realiza en un liofilizador.

21. Procedimiento según la reivindicación 20 donde la liofilización se realiza controlando el vacío y la temperatura está comprendida en un intervalo entre 10°C por debajo del punto triple de la suspensión empleada cuando comienza el proceso de liofilización y hasta una temperatura de 40°C.

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, donde la selección de los gránulos del paso (f) se realiza de forma que se seleccionan los gránulos cerámicos con un tamaño de partícula inferior a 150 μm .

23. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 22, donde el secado del paso (e) se realiza por un tratamiento térmico en un intervalo de temperaturas entre los 100 y 150°C.

24. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que el secado se realiza en tiempos mayores de 12 h.

25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, donde se realiza un tratamiento térmico a la temperatura de sinterización de las composiciones cerámicas procesadas.

26. Procedimiento según la reivindicación 25, en el que el tratamiento térmico se realiza a temperaturas superiores a los 1200°C.

27. Gránulos cerámicos porosos obtenidos por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26.

28. Uso de gránulos cerámicos porosos según la reivindicación 27 como material de aporte para producir recubrimientos de materiales.

29. Uso según la reivindicación 28, donde el recubrimiento se realiza mediante técnicas de proyección térmica.

30. Uso según la reivindicación 29, donde las técnicas de proyección térmica se seleccionan entre: proyección por llama, proyección por plasma o proyección por llama de alta velocidad (HVOF).

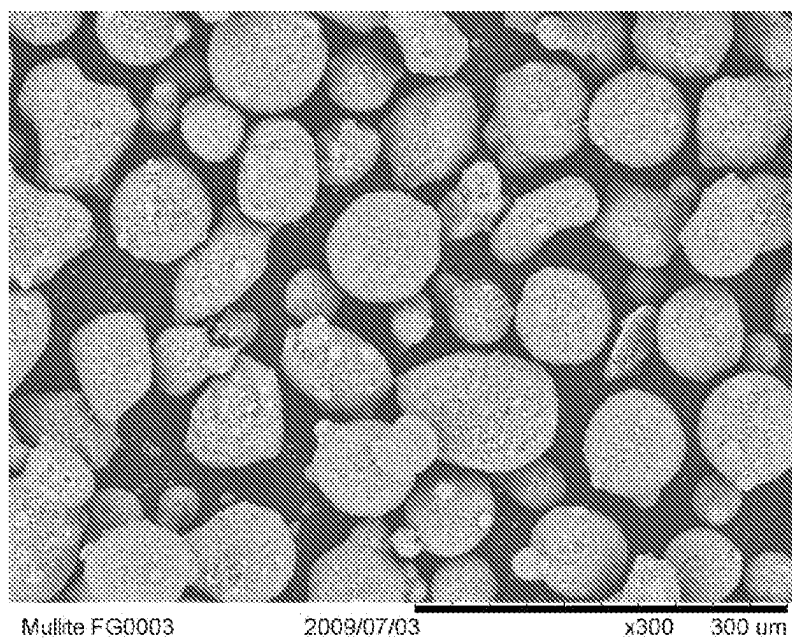


FIG. 1

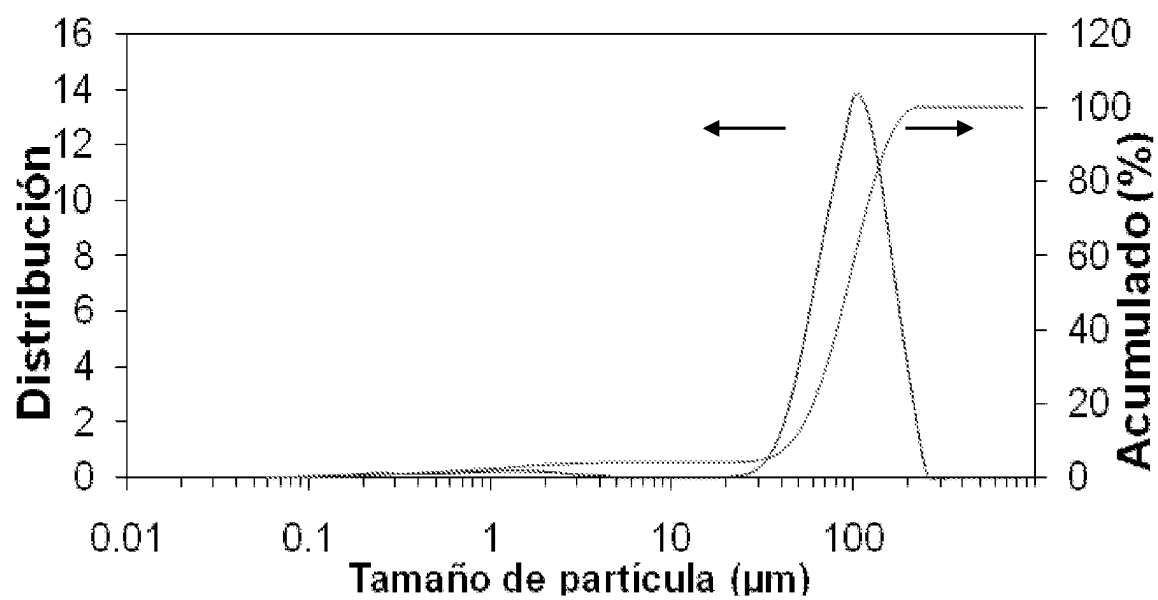


FIG. 2

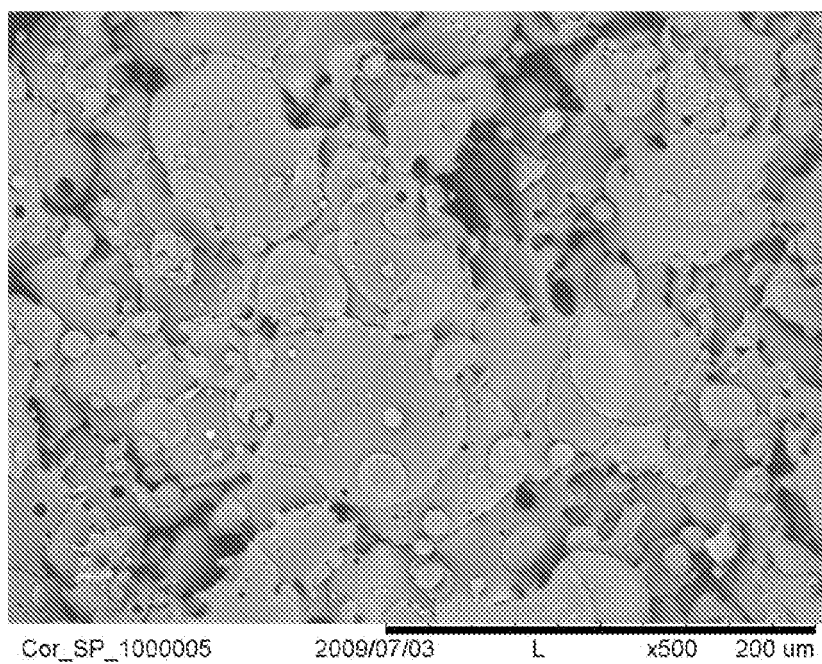


FIG. 3

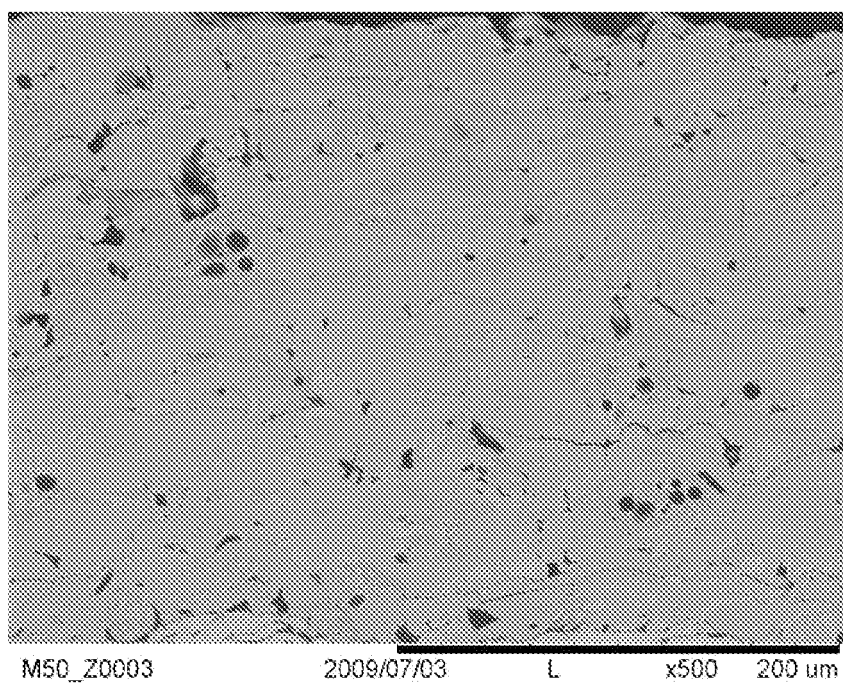


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930856

②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.10.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	JIANISIRISOMBOON, S. et al. "Low pressure plasma-sprayed Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposite coatings from different feedstock powders" Journal of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23. Páginas 961-976; apartado 2.3.	1-30
A	BERTRAND, G. et al. "Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of granules" Chemical Engineering Science 2005 Vol. 60 páginas 95-102; apartado 2.	1-30
A	T. MORITZ y A. NAGY "Preparation of super soft granules from nanosized ceramic powders by spray freezing" Journal of Nanoparticle Research. 2002. Vol. 4 páginas 439-448; Experimental, Tabla 2.	1,4,7,8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.12.2010

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B41/00 (01.01.2006)

F26B5/06 (01.01.2006)

C23C4/10 (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, F26B, C23C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.12.2010

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-30
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-30
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JIANISIRISOMBOON, S. et al. Journal of the European Ceramic Society. 2003. Vol. 23, páginas 961-976.	
D02	BERTRAND, G. et al. Chemical Engineering Science. 2005. Vol. 60 páginas 95-102.	
D03	T. MORITZ and A. NAGY Journal of Nanoparticle Research. 2002. Vol. 4 páginas 439-448.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar un material de aporte para proyección térmica que contiene gránulos porosos, los gránulos resultantes y el uso de dicho material como material de aporte para producir recubrimientos de materiales.

El documento D01 describe un procedimiento de obtención de un nanocomposite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ para producir recubrimientos de materiales mediante técnicas de proyección por plasma. Dicho procedimiento comprende la dispersión en agua de SiC, la adición de Al_2O_3 y un agente dispersante, su mezclado por molienda de atrición, su congelación y secado a vacío y la selección de de los gránulos secos (apartado 2.2).

El documento D02, relativo a las características y propiedades de recubrimientos cerámicos preformados mediante secado por atomización, describe un procedimiento de obtención de dichos recubrimientos que comprende la estabilización de una suspensión cerámica mediante un dispersante aniónico y un ligante y a continuación su secado por atomización (apartado 2).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de gránulos cerámicos de tamaño nanométrico que comprende la estabilización de una suspensión cerámica, constituida por un material cerámico disperso en agua, un aditivo dispersante y un ligante. A continuación, la atomización de dicha suspensión, su congelación, la sublimación del agua congelada contenida en los gránulos resultantes, el secado de los mismos y la selección de dichos gránulos en función de su granulometría (Experimental, Tabla 2).

El objeto de las reivindicaciones 1-30 difiere principalmente de los documentos D01-D03 en que ninguno de dichos documentos divulga un procedimiento de obtención de un material de aporte granulado de forma esférica con un tamaño de rango de 5 a 150 micrómetros a partir de suspensiones de polvos cerámicos atomizadas en un medio frío y secadas por liofilización. Además, no sería obvio para un experto en la materia el desarrollo de dicho procedimiento a partir de los documentos citados.

En consecuencia se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-30 es nuevo e implica actividad inventiva tal y como establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.